

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年9月29日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090513 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09K 11/64, 11/08 // H01J 11/02

番7-1102号 Osaka (JP). キレスト株式会社 (CHELEST CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5450051 大阪府大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004898

(71) 出願人 および

(22) 国際出願日: 2005年3月14日 (14.03.2005)

(72) 発明者: 斎藤 秀俊 (SAITO, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒9402188 新潟県長岡市上富岡町1603番地1 長岡技術科学大学内 Niigata (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(73) 発明者; および

(26) 国際公開の言語: 日本語

(74) 発明者/出願人(米国についてのみ): 多田 寛美 (TADA, Hiromi) [JP/JP]; 〒9402188 新潟県長岡市上富岡町1603番地1 長岡技術科学大学内 Niigata (JP). 南部 信義 (NAMBU, Nobuyoshi) [JP/JP]; 〒5100886 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 中村 淳 (NAKAMURA, Atsushi) [JP/JP]; 〒5100886 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレ

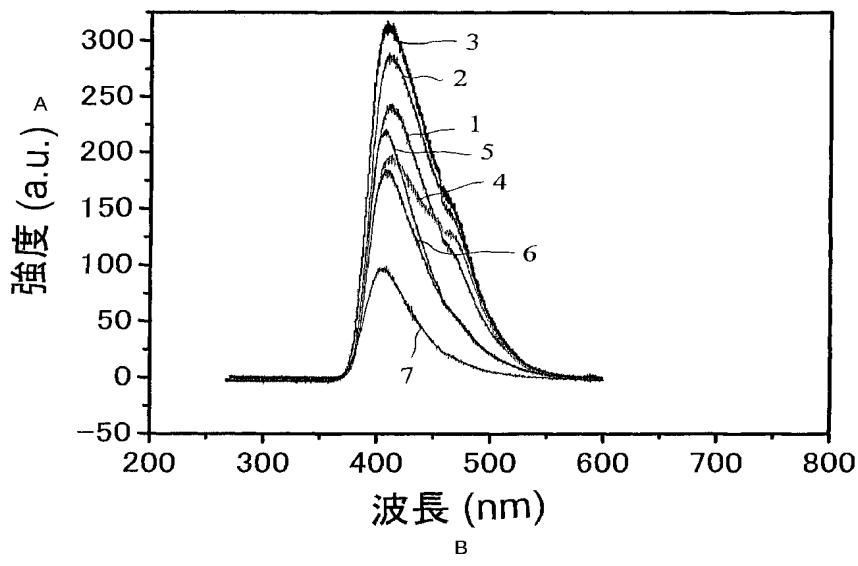
(30) 優先権データ:
特願2004-080418 2004年3月19日 (19.03.2004) JP

(75) / 続葉有 /

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 中部
キレスト株式会社 (CHUBU CHELEST CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5450051 大阪府大阪市阿倍野区旭町1丁目2

(54) Title: ALUMINATE PHOSPHOR AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: アルミニン酸塩系蛍光体およびその製法



A... INTENSITY (a.u.)

B... WAVELENGTH (nm)

(57) Abstract: A novel ultraviolet excitation type aluminate phosphor of homogeneous composition capable of emitting a high-level fluorescence provided by focusing on aluminate phosphors whose fluorescence emission upon ultraviolet excitation is ascertained and by combining or doping the same with another metal component. In particular, there is disclosed an aluminate phosphor of the general composition formula: $7(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}_y\text{Al}_2\text{O}_3$ (in the formula, x and y satisfy the relationships $0 < x \leq 0.5$ and $1 \leq y \leq 36$), and disclosed a process for producing the same.

(57) 要約: 紫外線励起により蛍光を発することが確認されているアルミニン酸塩系蛍光体に焦点を絞り、これに他の金属成分を複合し、又はドーピングすることによって、均一組成で高レベルの蛍光を発する新規な紫外線

WO 2005/090513 A1

/ 続葉有 /



スト株式会社 四日市工場内 Mie (JP). 伊藤 博 (ITO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5450051 大阪府大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号 キレスト株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

明細書

アルミニン酸塩系蛍光体およびその製法

5

技術分野

本発明は、紫外線励起により紫色から青緑色領域の蛍光を発する新規なアルミニン酸塩系蛍光体に関し、より詳細には、ユーロピウム賦活アルミニン酸ストロンチウムからなり、幅広い組成範囲で紫色から青緑色領域の発光を生じる紫外線励起型の蛍光体と、キレート剤を用いた均一混合法によって該蛍光体を効率よく製造する方法に関するものである。

背景技術

15

アルミニン酸塩を母構造とする蛍光体は、主に青色から緑色の色調領域で発光する紫外線励起型蛍光体として幅広く実用化されている。特に最近では、プラズマディスプレイパネル（PDP）の如く希ガス放電によって放射される真空紫外線により蛍光体を励起して発光させる機構を有する真空紫外線励起型発光素子の開発が活発に行われており、青色から緑色に発光するPDP用のアルミニン酸塩系蛍光体が実用化されている。

ところでアルミニン酸塩は一般組成式 $[xMO \cdot yAl_2O_3]$ で表わされ、式中、Mは2価の金属（主としてアルカリ土類金属）である。この金属Mとして、複数の2価金属を導入したり、賦活剤として希土類金属やMnなどをMサイトにドープしたりすることによって、様々な組成の蛍光体が製造されている。例えば、金属MとしてBaとMgを用い、Baサイトに賦活剤としてEuをドープしたものは、紫外線励起により青色蛍光を発することが確認されている。

中でも代表的なものは、例えば特公昭52-22836号公報に開示

されている $BaMg_2Al_{16}O_{27}$: Eu や、特開平 08-11567
3 号公報に開示されている $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu 等である。これら
以外にも、上記 $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu に対して Ba や Al の比
率を多くしたり、Ba の一部を Sr に置換したりすることでベーキング
5 処理による熱劣化を抑えたもの（特開 2000-226574 号公報など）や、マグネットプランバイト型構造のアルミニン酸塩に Eu を賦活剤と
して添加したもの（特開 2001-240856 号公報など）等が知ら
れています。

また、アルミニン酸塩に賦活剤として Mn をドープした例えは $BaAl_{12}O_{19}$: Mn や $BaMgAl_{14}O_{23}$: Mn は、紫外線励起により緑色の蛍光を発する緑色蛍光体として知られています。また発光特性を更に高めるため、Ce や Tb で賦活したランタンマグネシウムアルミニン酸塩
10 緑色蛍光体（特開平 06-240252 号公報など）や、マンガン置換
型バリウムカルシウムアルミネート蛍光体における Ba の一部を Zn に
15 置換し、更に、残りの Ba を Sr に置換した Ce 賦活（Mn 共賦活）緑色蛍光体（特開 2000-290647 号公報など）も知られています。
その他の蛍光体として、発光ピーク波長が 493 nm の青緑色を呈する
ユーロピウム賦活ストロンチウムアルミネートも知られています。

またアルミニン酸塩系蛍光体の中には、長時間の残光特性を持ったいわ
20 ゆる蓄光性の蛍光体があり、 MA_1O_4 （式中、M は Ca, Sr, Ba
から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を意味する）で表される化合物
を母構造とし、これに賦活剤として Eu、共賦活剤として他の希土類元
素を添加したものが知られています（特開平 07-11250 号公報）。
その他にも、母体アルミネートのアルミニウムの一部をホウ素（B）で
25 置換して含有させ、結晶を安定化させることにより残光特性を改善した
もの（特開平 08-73845 号公報）、母体を $Sr_2Al_6O_{11}$ とし、
ユーロピウムを賦活剤とし、或はユーロピウムとジスプロシウムを共賦
活剤として添加したもの（特開 2000-63823 号公報）、などが
挙げられる。

上記の様に、従来のアルミニン酸塩系蛍光体は3種以上の金属を含む酸化物で構成されており、これら蛍光体の製造に当たっては、各々の金属成分を如何に均一に混合するかが重要となる。

ところで上述した蛍光体の殆どは、固相原料を所望の金属組成比となる様に混合し焼成することによって複合金属酸化物を得る方法、すなわち固相法という古典的な方法で製造されており、固相法では複数の金属酸化物を固相状態で混合するので、如何に均一に混合したとしても、ミクロ的に見ると明らかに不均一相であり、金属組成比や金属元素のドープ量を如何に巧妙に制御したとしても、また個々の粒子1粒ずつに含まれる金属成分の組成比を所望通りに制御したとしても、粒子内での金属分布が完全に均一な蛍光体を製造することは原理的に不可能である。

また、上記の様な複数の金属酸化物からなる均一な複合金属酸化物系やアルミニン酸塩系の蛍光体を製造するには、その直前の前駆体として均一な複合金属組成のものを経ることが必要であり、均一な前駆体物質を得るには、原料の時点から均一な状態を経て合成することが必要となる。この様な方法としては、ゾルーゲル法や共沈法に代表される化学的手法を重視した液相法が知られている。しかしこれら従来の液相法でも、複数金属成分の組成比を均一にしようとする、製造コストが高騰する他、製造作業が非常に煩雑となる。また、溶液状態での金属組成比が均一であったとしても、金属化合物の加水分解速度や溶解度積などは金属の種類によって異なるため、その後の加水分解、中和もしくは沈殿生成などの過程で生成する沈殿（粉体）の金属組成比が不均一になるという本質的な現象を避けて通ることはできない。こうした金属組成の不均一も、複合酸化物系やアルミニン酸塩系蛍光体の蛍光特性に少なからず悪影響を及ぼしていると考えられる。

本発明はこうした状況の下でなされたものであって、その目的は、紫外線励起により蛍光を発することが確認されているアルミニン酸塩系蛍光体に焦点を絞り、これに他の金属成分を複合し、又はドーピングすることによって、均一組成で高レベルの蛍光を発する新規な紫外線励起型の

アルミニン酸塩系蛍光体を開発し、更には、その様な蛍光体を効率よく製造することのできる方法を提供することにある。

発明の開示

5

上記課題を解決することのできた本発明に係るアルミニン酸塩系蛍光体とは、一般組成式「 $7 (Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot y Al_2O_3$ (式中、 x 、 y は、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $1 \leq y \leq 3.6$ を表わす)」で示されるアルミニン酸塩からなるところに要旨を有するもので、この蛍光体は、紫外線励起により紫色から青緑色領域の蛍光を発する特異的な発光特性を有している。上記一般組成式の中でも特に好ましいのは、 x 、 y が、 $0.001 < x \leq 0.3$ 、 $3 \leq y \leq 2.7$ の範囲内のアルミニン酸塩系蛍光体である。

また本発明の製法は、上記一般組成式で示されるアルミニン酸塩系蛍光体を製造する有用な方法として位置付けられるもので、下記工程（1）～（3）を順次実施するところに特徴を有している。

（1） Sr 、 Eu および Al を金属成分とする有機金属キレート錯体からなる粉末を製造する工程、

（2）前記工程（1）で得た粉末を焼成して複合金属酸化物を得る工程、

20 （3）前記工程（2）で得た複合金属酸化物を還元する工程。

上記本発明の製法を実施するに際し、上記工程（1）では、前記金属もしくはそれらの化合物と有機キレート形成剤、及び／又はこれらの金属キレート錯体を、所定の金属組成となる様に混合して澄明な有機金属キレート錯体水溶液を得、この澄明な水溶液を噴霧乾燥すれば、アルミニン酸塩系蛍光体を得るための前駆体として極めて均一な金属組成比を有すると共に、ほぼ球形で粒径の揃った微粉末状の蛍光体を得ることができるので好ましい。

この製法を実施する際に用いる前記有機キレート形成剤としては、アミノカルボン酸系キレート剤と金属イオンからなる錯体、またはその塩

が特に好ましい。

図面の簡単な説明

5 図1は、実施例に記載した(Sr, Al, Eu) - EDTA錯体粉末を800°Cで3時間仮焼して得た複合金属酸化物粉末のSEM写真、図2は、実施例で得た蛍光体膜に励起波長260nmの紫外線を照射したときの発光スペクトル図、図3は、実施例で得た蛍光体膜に励起波長260nmの紫外線を照射したときの発光強度とAl組成(x)の関係を10示す図、図4は、実施例で得た蛍光体膜のX線回折チャートである。

15 図5は、実施例に記載した複合金属酸化物粉末を多結晶アルミナ基板上に滴下して乾燥した後、Ar + H₂(3.8%)の気流中で1200°C、1300°C、1350°Cおよび1400°Cで24時間還元処理することにより得た蛍光体膜に励起波長260nmの紫外線を照射したときの発光スペクトル図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の紫外線励起型ユーロピウム賦活アルミニン酸ストロンチウム蛍20光体は、一般組成式が「7(Sr_{1-x}Eu_x)O_yAl₂O₃」で表されるアルミニン酸塩蛍光体であって、Srに対するEuドープ量xの範囲は0 < x ≤ 0.5、Al₂O₃の比率yの範囲は1 ≤ y ≤ 3.6の範囲である。

上記Euドープ量xの範囲を0 < x ≤ 0.5と定めたのは、xがゼロ(0)、即ちEuドープなしでは発光中心がなくなつて発光を示さなくなり、一方、Euドープ量が多くなり過ぎてxの値が0.5を超えると、濃度消光を起して輝度の低下が顕著となる。よつて本発明ではxの値を上記の様に定めた。xのより好ましい範囲は0.001 ≤ x ≤ 0.3の範囲であり、この範囲で最も高い発光特性が發揮される。

また $A_{1_2}O_3$ の比率 y が 1 未満では、蛍光体としての機能が低下して満足な蛍光が発せられなくなり、また y が 3.6 を超えて過度に高くなつても、やはり満足のいく蛍光特性が発揮されなくなる。よって本発明では y の値を上記範囲に定めた。 y のより好ましい範囲は $3 \leq y \leq 2.7$ の範囲であり、この範囲でより高い発光特性が発揮される。中でも y が 6 であるものは、後記実施例でも明らかにする如く単相の $Sr_{7(1-x)}Eu_{7x}Al_{1_2}O_{2_5}$ となり、最も高い発光特性を示す。

本発明の蛍光体は、上記組成式を満足することで紫外線励起により紫色から青緑色の波長領域の発光を有し、特に 410 nm 付近に発光ピーク波長を有する高輝度の蛍光を発し、その蛍光寿命は極めて短い。これは、前掲の先行技術に開示されているアルミン酸ストロンチウム型蓄光体の蛍光寿命が非常に長く、つまり残光性であるとの対照的である。しかも、本発明に係る蛍光体の金属組成比や構造は、該先行技術に開示されているアルミン酸ストロンチウム型蓄光体とは明らかに異なっており、両者は全く異質の蛍光体に分類されるべきである。

ちなみに、本発明に係る上記ユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム蛍光体は、X線回折分析によると、後記実施例でも明らかにする如く、 y が 6 であるものは、アルミン酸ストロンチウム “ $7SrO \cdot 6Al_{1_2}O_3$ ” つまり “ $Sr_7Al_{1_2}O_{2_5}$ ” に帰属する特定のピークを示すが、 y が 6 から離れるにつれて多数の回折ピークを示す様になる（後記図 4 参照）。このことから本発明の上記アルミン酸塩系蛍光体は、複数相の共存状態ではなく単相を形成しているのではないかと考えているが、複数相が共存している可能性も十分に考えられる。

本発明に係る上記紫外線励起型ユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウム蛍光体の製法は特に制限されないが、Sr, Al, Eu からなる各金属成分が分子レベルで均一に混合された有機金属キレート錯体粉末を前駆体として使用すれば、より容易に紫外線励起蛍光特性を有するユーロピウム賦活アルミン酸ストロンチウムを得ることができる。

ここで、前駆体となる有機金属キレート錯体は、各金属化合物と有機

キレート形成剤を所定の金属組成比となる様に混合して澄明な有機金属キレート錯体水溶液とした後、この水溶液を例えば噴霧乾燥することによって容易に得ることができる。

上記有機キレート形成剤としては、乾燥工程で熱分解を起すことのないよう、好ましくは200℃程度以下の温度では熱分解しないアミノカルボン酸系キレート剤が好ましく使用される。

Sr, Al, Euを金属成分とする多元素系キレート錯体水溶液を調製する際には、全ての金属成分が完全に錯塩を形成し得る様に、各金属に対し当量以上のキレート剤を混合して澄明な水溶液とするのがよい。

ちなみに、該キレート錯体水溶液の調製過程で金属成分の一部が不溶物として沈澱する様なことがあると、不溶物として沈澱した金属成分により全体としての均一性が失われるため、その後に如何なる方法で乾燥しても分子レベルで各金属成分が均一に混合された前駆体粉末を得ることができなくなる。しかし、この時点で完全溶解状態の澄明なキレート錯体溶液を調製しておけば、これを噴霧乾燥することによって、各金属成分が分子レベルで均一に混合された有機金属キレート錯体粉末を容易に得ることができる。

該キレート錯体粉末は、アモルファス状であって分子レベルで均一な組成を有しており、外観は粒子径の揃った略球形のものとして得られる。しかも後記実施例でも明らかにする様に、従来の複合金属酸化物系やアルミニン酸塩系の蛍光体を製造する場合に比べると、格段に低い焼成温度で略球形で粒子径の揃ったアルミニン酸塩系蛍光体粉末を得ることができる（後記図1参照）。

すなわち、3種の金属成分が分子レベルで均一に混合された上記有機金属キレート錯体はアモルファスな粉末であり、前述した様な従来の方法で複合酸化物系蛍光体を製造する場合に比べると、相対的に低い温度（従来法よりも例えば100～250℃程度低い温度）で焼成することで、複合金属酸化物に変えることができる。しかも得られる粉末は、分子レベルで均一に混合された有機キレート金属錯体からなる前駆体物質

に由来して球状で粒径の揃った極めて高度に組成制御されたものとなる。

本発明で使用する上記分子レベルで均一に混合された有機金属キレート錯体は、入射X線の散乱によるハロー図形を示し、結晶構造的に非晶質のものである。即ち、上記有機金属キレート錯体を均一相である液相から噴霧乾燥法によって瞬時に乾燥すると、均一相を保ったままで固相となり、多元素系有機金属キレート錯体であっても各錯体が分子レベルで均一に混合したものとなり、結晶の形態を取らないまま各分子が凝集した非晶質のものとなる（ミクロ的には、構造内に残存している規則性に差異がみられるのが一般的であるが、その規則性は極めて小さく、結晶質の錯体とは明確に差別化できる）。

また該有機金属キレート錯体粉末は略球形であり、粒度もほぼ揃っているため、これを焼成すると、焼成前の形状や粒径をほぼ保った状態のアルミニン酸塩系蛍光体粉末として得ることができる。従って、噴霧乾燥時の粉体化条件を適正にコントロールし、且つ、前駆体である複合金属キレート錯体からなるアモルファス粉体の形状や粒径を調整すれば、得られるアルミニン酸塩系蛍光体粉体の形状や粒径、更には粒度分布を任意に調整することが可能となる。

また、該アモルファス粉体から作製した紫外線励起型ユーロピウム賦活アルミニン酸ストロンチウム蛍光体は、上記の様に略球形で方向性を有していないので、例えば励起源に紫外線を用いる様々の用途に適用できるが、特に三波長型蛍光灯やプラズマディスプレイ等に用いる紫色乃至青緑色の蛍光体として高い適性を發揮する。

次に、紫外線励起型ユーロピウム賦活アルミニン酸ストロンチウム蛍光体の製法についてより詳細に説明する。

（1）本発明の蛍光体を製造するに当たっては、まず、Sr, EuおよびA1の有機金属キレート錯体を含む粉末を製造する。この製造は例えば次の様にして行われる。まずSrとEuを所定の金属組成となる様に精秤し、これらを有機キレート形成剤と反応させて澄明な有機金属キレート錯体水溶液を調製する。この反応は、水性媒体中で、たとえば温

度20℃～沸点、好ましくは50～70℃の範囲で行われる。好ましい水溶液濃度は、固体分換算で5質量%以上30質量%以下、より好ましくは10質量%以上20質量%以下であるが、勿論この温度や濃度域に限定されるわけではない。

- 5 有機キレート形成剤の使用量は、全金属を完全溶解できるよう、金属イオンに対して等モル量以上とするのがよく、好ましくは1.0倍モル以上1.5倍モル以下である。尚、金属キレート錯体や有機キレート形成剤が完全に溶解しない場合は、アンモニアやアミン等を加えて完全溶解させるのがよい。また、上記各金属の有機金属キレート錯体を別々に
10 調製しておき、これらを精秤して所定金属比率となる様に混合してもよい。

金属原料としては、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、酸化物などを使用できるが、ストロンチウムとユーロピウムを用いる本発明において特に好ましいのは、反応性が良好で且つ反応後に余分なイオン等が残らない酸化物や炭酸塩である。アルミニウムについては、キレート剤との反応性を考慮すると、使用可能な原料は実質的に塩化物、硫酸塩、硝酸塩に限定され、好ましいのは硝酸塩である。中でも特に好ましいのは、塩化物、硫酸塩または硝酸塩を用いてまずアルミニウムキレート錯体溶液を製造し、晶析によって高純度のアルミニウムキレート錯体結晶を予め作製し、
20 これをアルミニウム源として使用するのがよい。

ところで、アルミニン酸塩系蛍光体を製造する際に一番問題となるのは、不純物元素の混入であり、殊に有機金属キレート錯体の中でもナトリウム塩やカリウム塩などは熱分解後も蛍光体内に残留し、蛍光体の組成を狂わせる要因になるため使用することはできない。また塩素、硫黄またはリン等が含まれる無機酸や無機酸塩（塩酸、硫酸、リン酸またはこれらの塩など）および有機物（チオール化合物など）は、焼成過程でほぼ完全に熱分解するが、均一組成の複合金属キレート錯体の生成に悪影響を及ぼす恐れもあるので、極力少なく抑えることが望ましい。

本発明で用いる有機キレート形成剤としては、エチレンジアミン四酢

酸、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン二プロピオン酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミンジ(オヒドロキシフェニル)酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、イミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、エチレンジアミン二こはく酸、1,3-ジアミノプロパンニこはく酸、グルタミン酸-N,N-二酢酸、アスパラギン酸-N,N-二酢酸、などの如き水溶性のアミノカルボン酸系キレート剤を挙げることができ、これらのモノマー、オリゴマー或はポリマーのいずれでも用いることができる。

但し、遊離酸タイプやアンモニウム塩またはアミン塩を使用し、各金属とのキレート生成定数や、キレート錯体の安定性、更にはキレート錯体の水またはアルカリ水溶液中への溶解性などを考慮して、使用する金属成分毎に適切なものを選択することが望ましい。

上記の様にして調製された有機金属キレート錯体水溶液は、次いで噴霧乾燥によって粉体化される。噴霧乾燥する際の条件は、水溶液の濃度や溶液処理速度、噴霧空気量、熱風空気量等によって適宜に設定すればよいが、乾燥温度は、好ましくは有機物が分解しない温度を上限とし、また十分に乾燥できる温度を採用すればよい。こうした観点から、乾燥温度は100～200℃程度の範囲がよく、より一般的なのは140～180℃の範囲である。こうした乾燥温度を考慮すると、本発明で用いる上記アミノカルボン酸系キレート剤としては、200℃程度以下の温度で熱分解しないものを選択することが望ましい。

(2) 前記工程(1)で得た粉末は、次いで焼成することにより金属酸化物粉末とされる。この際の好ましい条件は下記の通りである。

前記工程(1)で得られたアモルファス粉末は、そのまま焼成すると

有機成分が熱分解して複合酸化物系の粉末となる。焼成は有機成分が完全に分解されればよく、例えば 500°C 以上で焼成すると、有機成分は全て分解焼失して複合金属酸化物となる。なお焼成温度を高めれば高めるほど複合金属酸化物の結晶性は向上するので、必要によっては 150 5 0°C までの温度で焼成することも可能である。なお、焼成時および熱処理時の雰囲気は必ずしも空气中である必要はなく、必要に応じて酸素富化雰囲気や中性雰囲気、還元雰囲気で行ってもよい。

(3) 上記工程 (2) で得た複合金属酸化物粉末は、次いで還元処理しユーロピウムを 2 価に還元することで、紫外線励起型ユーロピウム賦活アルミニン酸ストロンチウム蛍光体とされる。このときの還元処理は、還元雰囲気中で前駆体粉末を熱処理すればよい。好ましい熱処理温度は 500 ~ 1600°C であり、より好ましくは 1000 ~ 1500°C の範囲であるが、後記実施例でも明らかにする如く、還元雰囲気での熱処理を約 1400°C (1400°C ± 10°C 程度) で行なえば、410 nm 付近に発光ピーク波長を有する極めて高輝度の蛍光を得ることができる (図 5 参照)。還元雰囲気は特に制限されないが、好ましいのは、アルゴン／水素混合雰囲気あるいは窒素／水素混合雰囲気である。

なお、前記工程 (2) および (3) は、各々異なる焼成炉を用いて行ってもよく、或は、1 つの焼成炉で焼成雰囲気と温度を変えることで連続的に行なうことも勿論可能である。工程 (2) で得た複合金属酸化物粉末をそのまま工程 (3) で処理をすれば、粉末状の蛍光体を得ることができ、また、工程 (2) で得た複合金属酸化物粉末を任意の耐熱基板上に薄膜状に塗布して工程 (3) の処理を行えば、薄膜状の蛍光体を得ることができる。

25 上記の様に本発明によれば、一般組成式「 $7(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot y Al_2O_3$ (式中、 x 、 y は、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $1 \leq y \leq 3.6$ を表わす)」で表されるアルミニン酸塩蛍光体であって、幅広いストロンチウム／アルミニウム組成範囲において紫色から青緑色領域の発光を生じる新規な紫外線励起型ユーロピウム賦活アルミニン酸ストロンチウム蛍光体を

提供できる。しかも上述した本発明の製法によれば、原料として、分子レベルで均一に混合された有機金属キレート錯体を含む粉末を前駆体として使用することで、分子レベルで均一な組成の蛍光体を効率よく確実に製造できる。

5 本発明を実施する際に使用される前記有機金属キレート錯体粉末は、前述した如く原料金属と有機キレート形成剤を所定の金属組成となる様に混合し、澄明な有機金属キレート錯体水溶液を調製した後、該水溶液を乾燥することによって製造されるが、この時の乾燥には噴霧乾燥法を採用することが望ましい。すなわち噴霧乾燥法では、液相状態の均一相を継承したままの状態で瞬時に乾燥することができ、しかも微細で粒径の揃った球状粒子が得られ易いからである。ここで使用する有機キレート形成剤としては、アミノカルボン酸系キレート剤が好ましく使用される。

10 本発明に係る紫外線励起型ユーロピウム賦活アルミニン酸ストロンチウム蛍光体は、励起源として紫外線を用いるものに応用されるが、特に三波長型蛍光灯やプラズマディスプレイ等に用いる紫色から青緑色に発色する蛍光体として極めて有効に活用できる。

実施例

15 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

20 実施例 1

1 リットルのビーカーにエチレンジアミン四酢酸 217 g と水を加えて総量を 500 g とした後、アンモニア水 100 g を加えて溶解させた。これを攪拌しながら、炭酸ストロンチウム 110 g をゆっくり加えた後、100 °C に昇温して 2 時間攪拌を続けることにより完全に溶解させた。

この溶液に水を加えて濃度調整することにより、無色透明のストロンチウムーエチレンジアミン四酢酸（Sr—EDTA）錯体水溶液を得た。

一方、100mlのビーカーにエチレンジアミン四酢酸0.65gと水を加えて総量を100gとした後、アンモニア水0.3gを加えて溶解させた。これを攪拌しながら、酸化ユーロピウム0.4gを加えて80°Cで30分間攪拌すると、完全に溶解して無色透明のユーロピウム－エチレンジアミン四酢酸（Eu—EDTA）錯体溶液が得られた。

100mlのビーカーに、上記で得たSr—EDTA錯体溶液（Sr含量：4.41質量%）とEu—EDTA錯体溶液（Eu含量：0.440質量%）およびエチレンジアミン四酢酸アルミニウムアンモニウム（EDTA・Al・NH₄）（Al含量：7.13質量%）を、下記表1に示す様に精秤して加えた後、水を加えて総量を100gとした。次いで30分間攪拌することによって完全溶解し、金属成分組成が（Sr+Eu）/Al=7/6~7/54、Eu/Sr=0.02/0.98である無色透明の（Sr, Al, Eu）—EDTA錯体水溶液を得た。

この溶液を、噴霧乾燥法によって乾燥温度160°Cで粉末化することにより、（Sr, Al, Eu）—EDTA錯体粉末を得た。この粉末のX線回折チャートを確認したところ、入射X線の散乱によるハロー図形を示し、結晶構造はアモルファス（非晶質）のものであった。

この錯体粉末を、大気開放型の電気炉により800°Cで3時間仮焼して有機物を熱分解除去し、複合金属酸化物粉末を得た。図1は該粉末のSEM写真であり、粒径の揃った略球形を呈していることを確認できる。得られた複合金属酸化物粉末0.01gをエタノールに分散し、10mm×10mmの多結晶アルミナ基板上に滴下して乾燥した後、Ar+H₂（3.8%）の気流中で1400°C×24時間還元処理することにより、蛍光体膜を作製した。

該蛍光体膜に、励起波長260nmの紫外線を照射したときの発光スペクトルを図2（図中の符号は実験Noを表わす）に、また、同様に励起波長260nmの紫外線を照射したときの発光強度を図3（図中の符

号は実験Noを表わす)に示す。これらの図からも明らかな様に、(Eu+Sr)/Alが7/6~7/54の範囲で、紫色から青色領域の高輝度な蛍光を発することが分かる。中でも、(Eu+Sr)/Alが7/12において最も高輝度を示す。

5 図4は、各実験Noで得た蛍光体のX線回折パターンを示す。この図からも明らかな様に、最も高輝度が得られた(Eu+Sr)/Alが7/12のものでは、Sr₇Al₁₂O₂₅の単相が得られていることを確認できる。なお表2は上記で得た各蛍光体膜の発光ピーク波長を示しており、ピーク波長が410nm前後の青色蛍光体であることを確認でき
10 る。

【表1】

実験No.	(Sr+Eu)/Al	Eu/Sr	Sr-EDTA錯体水溶液(g)	EDTA-アルミニウム・アンモニウム(g)	Eu-EDTA錯体水溶液(g)
1	7/6	0.02/0.98	41.883	6.983	14.865
2	7/8	0.02/0.98	36.852	8.193	13.080
3	7/12	0.02/0.98	29.715	9.909	10.546
4	7/14	0.02/0.98	27.091	10.539	9.615
5	7/18	0.02/0.98	23.025	11.517	8.172
6	7/36	0.02/0.98	13.743	13.749	4.878
7	7/54	0.02/0.98	9.795	14.698	3.476

【表2】

実験No.	発光ピーク波長(nm)
1	412
2	413
3	412
4	412
5	408
6	406
7	406

実施例 2

上記実施例 1 で用いた $(Eu + Sr) / Al = 7 / 12$ (表 1 の実験 No. 3) の錯体水溶液を、 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の多結晶アルミナ基板上に滴下して乾燥した後、 $Ar + H_2$ (3.8 体積%) の気流中で 1200°C、1300°C、1350°C および 1400°C で 24 時間還元処理することにより、蛍光体膜を作製した。この蛍光体膜に、励起波長 260 nm の紫外線を照射したときの発光スペクトルを図 5 に示す。

この図から明らかな様に、還元処理を約 1400°C で行なうと、ピーク波長が 410 nm 前後の青色蛍光体を得ることができる。

10

産業上の利用可能性

本発明に係る前記一般組成式で示されるユーロピウム賦活アルミニ酸ストロンチウム蛍光体は、紫外線励起により紫色から青緑色領域で特異的な蛍光を発するもので、紫外線励起型蛍光体として極めて有用である。特にその発光ピーク波長は 410 nm 付近にあり、従来の青色蛍光体とは異質のピーク波長を有している。しかも本発明の製法によれば、上記特性を備えた紫外線励起型蛍光体を効率よく製造できると共に、金属組成比が均一で且つ粒径の揃ったほぼ球形の微粉末として得ることができ、様々な用途に幅広く有効に活用できる蛍光体として提供できる。

請求の範囲

1. 一般組成式「 $7 (\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 x 、
5 y は、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $1 \leq y \leq 3.6$ を表わす）」で示されるアルミニ
酸塩からなることを特徴とするアルミニ酸塩系蛍光体。

2. 前記一般組成式において、 x 、 y が、 $0.001 < x \leq 0.3$ 、
3 $\leq y \leq 2.7$ の範囲内である請求項1に記載のアルミニ酸塩系蛍光体。

3. 前記一般組成式において、 $y = 1.2$ である請求項2に記載のアル
10 ミン酸塩系蛍光体。

4. 紫外線励起により紫色から青緑色領域の発光を生じるものである
請求項1～3のいずれかに記載のアルミニ酸塩系蛍光体。

5. 一般組成式「 $7 (\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ （式中、 x 、
yは、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $1 \leq y \leq 3.6$ を表わす）」で示されるアルミニ
酸塩系蛍光体を製造する方法であって、
15

(1) Sr 、 Eu および Al を金属成分とする有機金属キレート錯体
からなる粉末を製造する工程、

(2) 前記工程(1)で得た粉末を焼成して複合金属酸化物を得る工
程、

20 (3) 前記工程(2)で得た複合金属酸化物を還元する工程
からなることを特徴とするアルミニ酸塩系蛍光体の製法。

6. 前記工程(1)では、前記金属もしくはそれらの化合物と有機キ
レート形成剤、及び／又はこれらの金属キレート錯体を、所定の金属組
成となる様に混合して澄明な有機金属キレート錯体水溶液とし、該水溶
25 液を噴霧乾燥して粉末を得る請求項5に記載の製法。

7. 前記有機キレート形成剤として、アミノカルボン酸系キレート剤
および／またはその塩を使用する請求項5または6に記載の製法。

8. 前記金属キレート錯体として、アミノカルボン酸系キレート剤と
金属イオンからなる錯体、および／またはその塩を使用する請求項5～

7 のいずれかに記載の製法。

9. 前記工程（3）において、還元処理を約 1400 °C で行う請求項
5 ~ 8 のいずれかに記載の製法。

10. 前記工程（3）において、還元処理をアルゴン／水素雰囲気また
5 は窒素／水素雰囲気で行う請求項 5 ~ 9 のいずれかに記載の製法。

図 1



図2

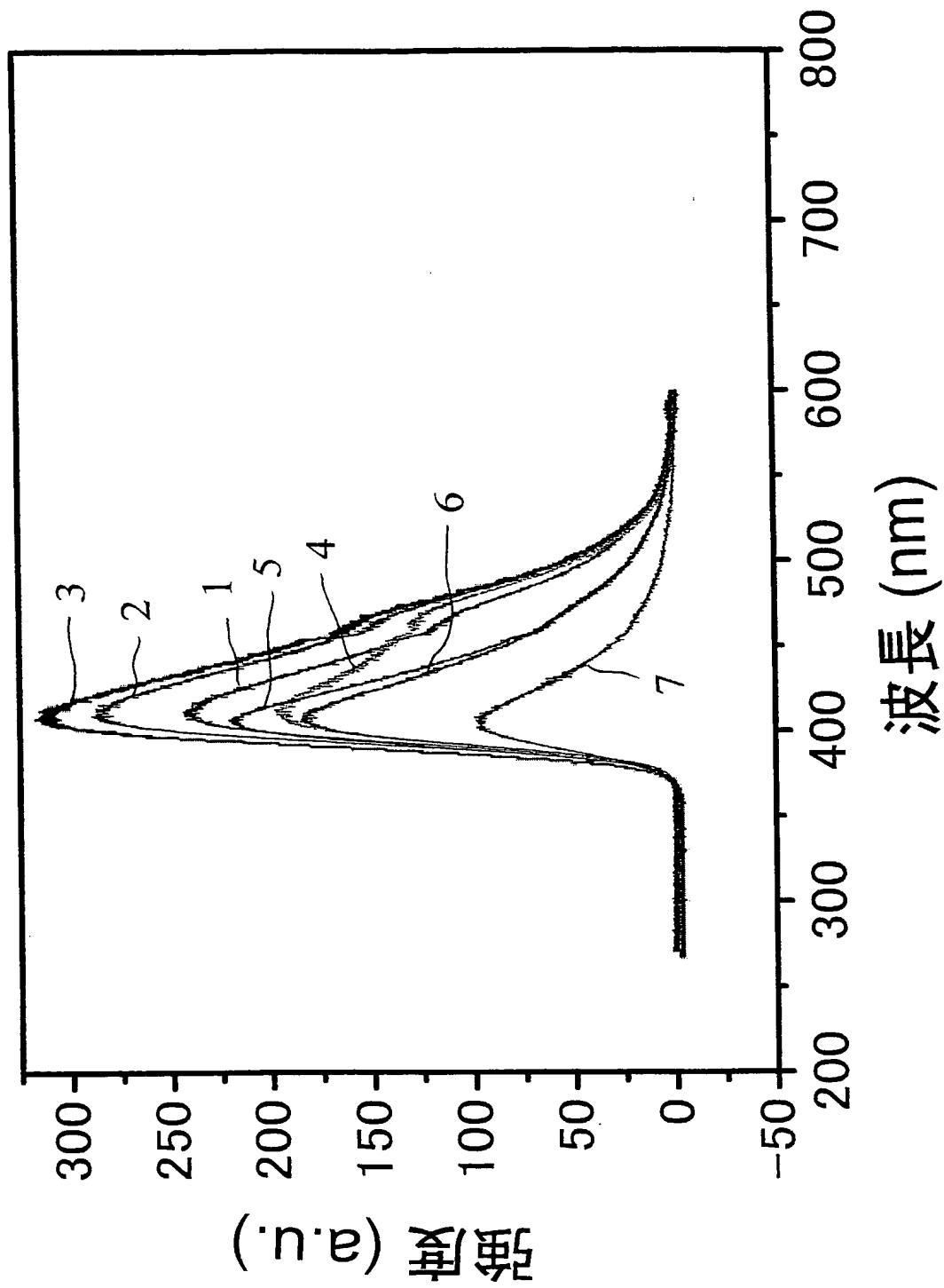
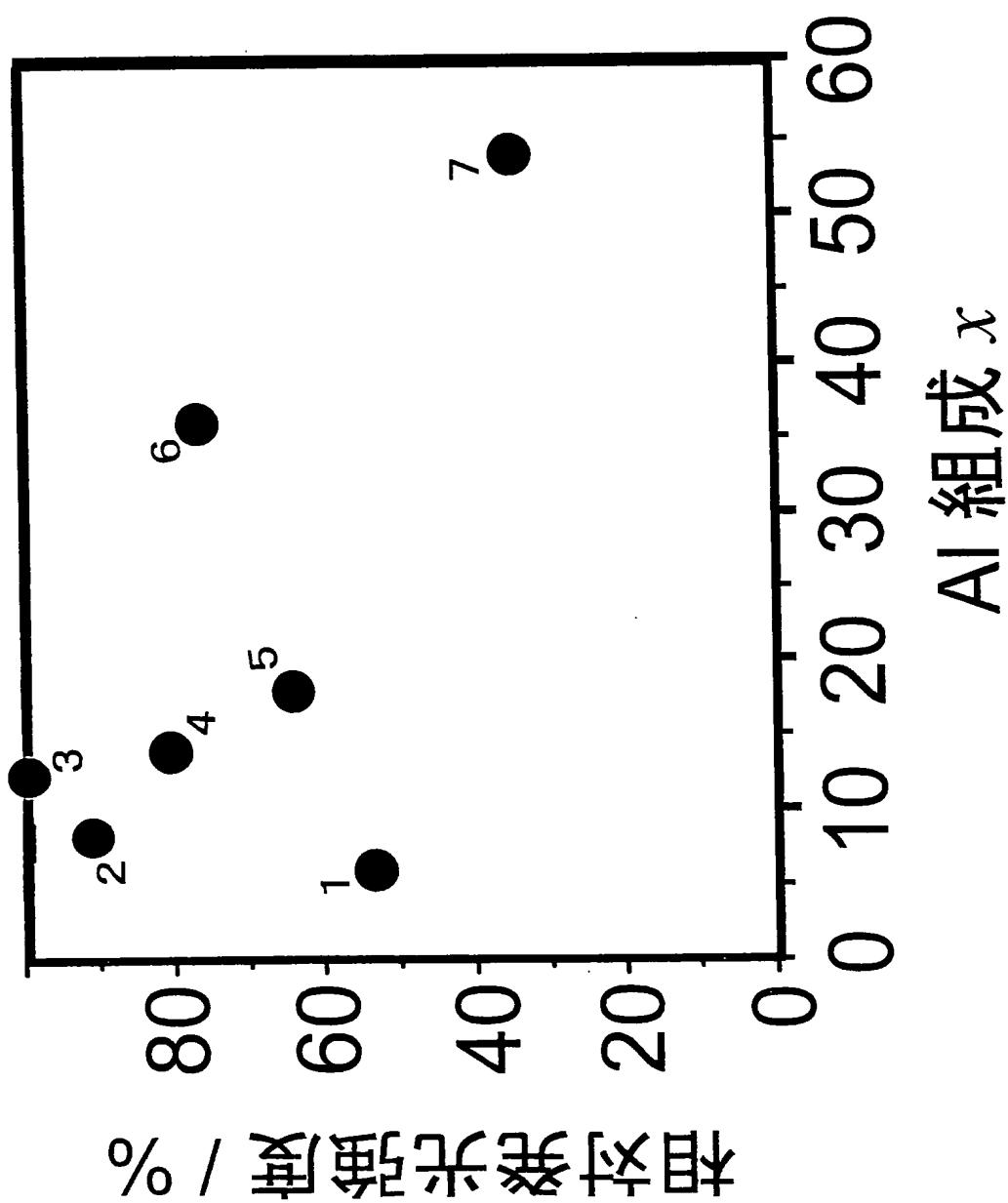
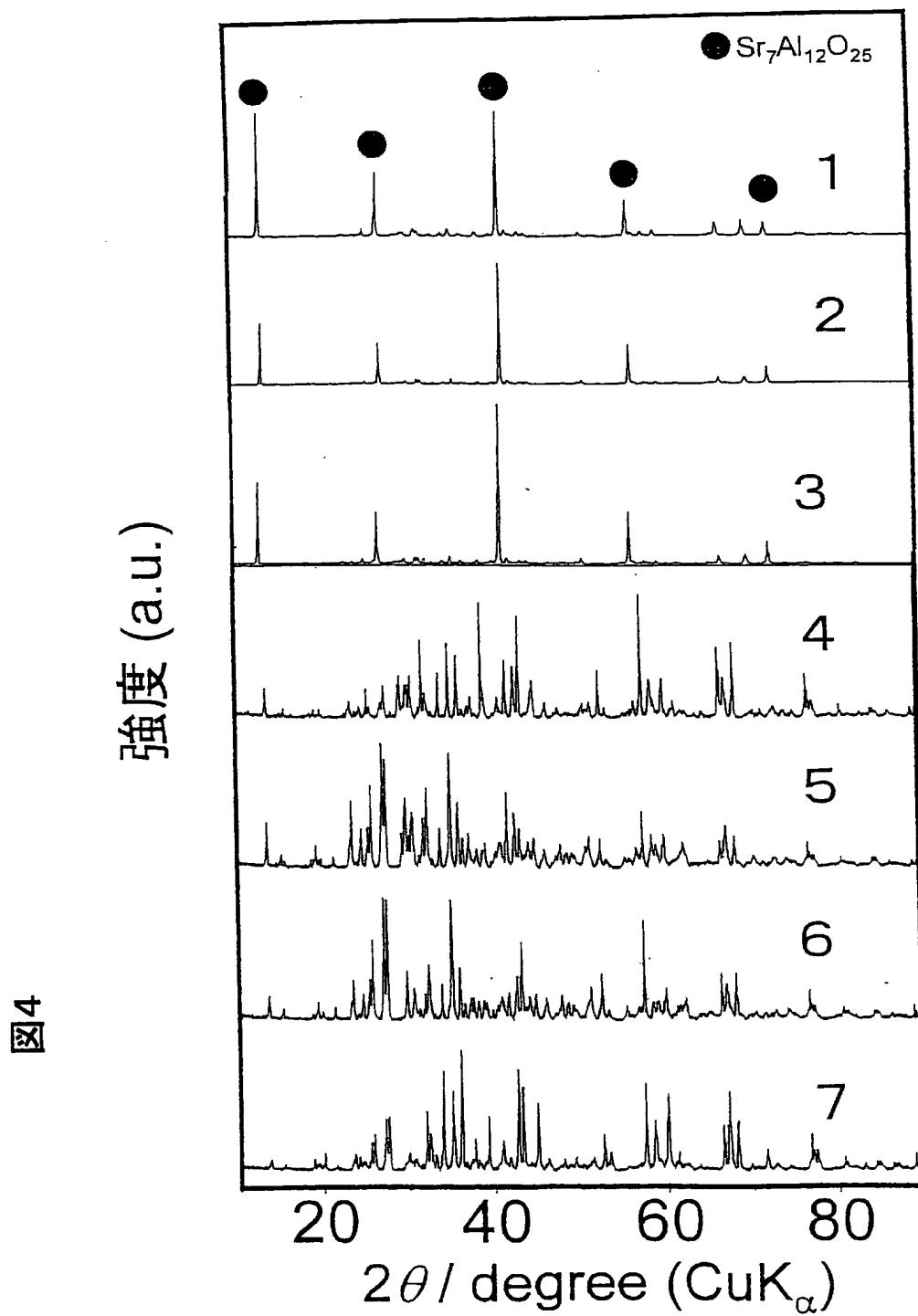


図3





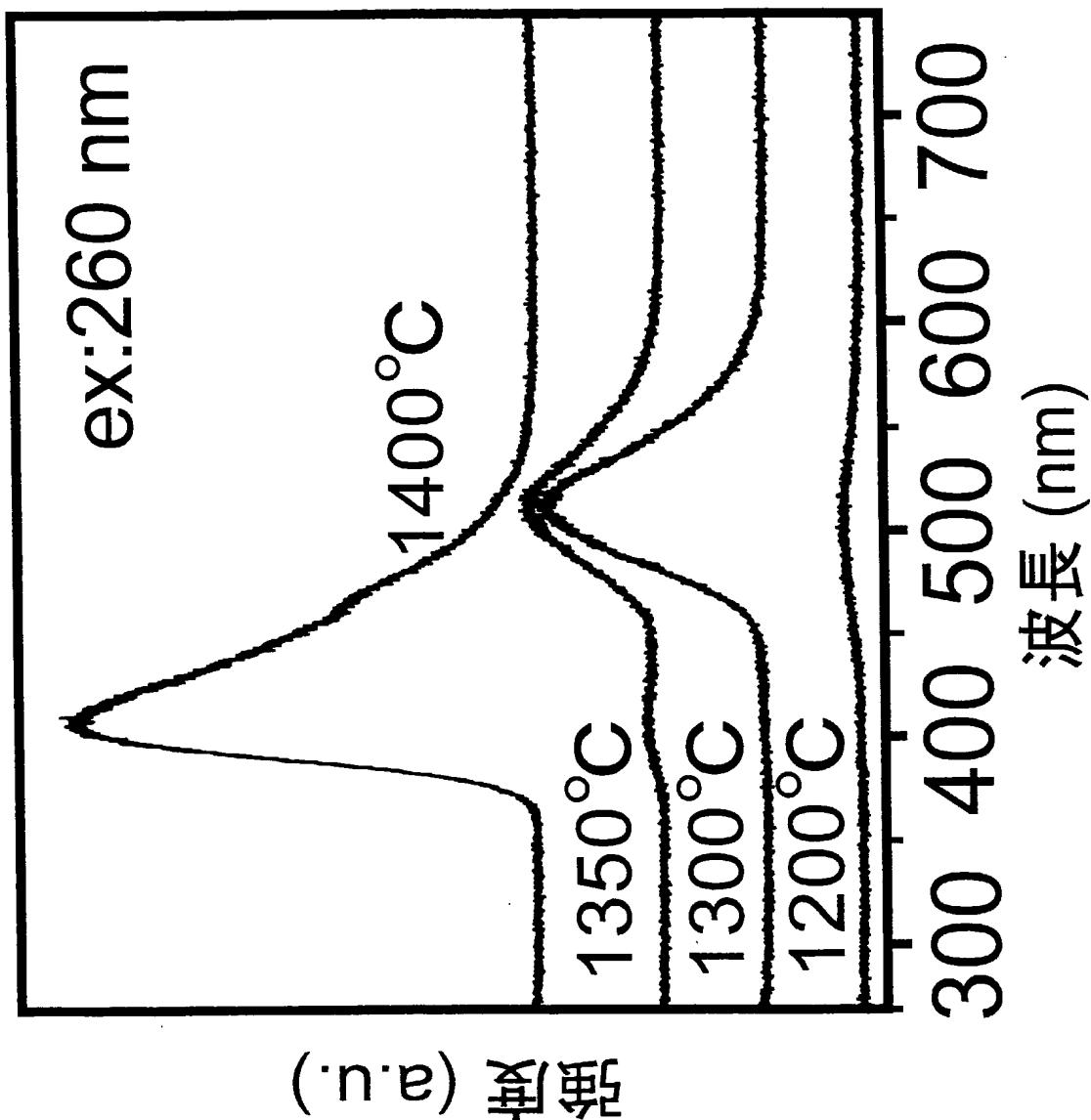


図5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K11/64, 11/08//H01J11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K11/64, 11/08//H01J11/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-292949 A (Japan Science and Technology Corp.), 15 October, 2003 (15.10.03), Full text; particularly, Par. Nos. [0012] to [0022]; example 1 (Family: none)	1-10
X	JP 10-273656 A (Kabushiki Kaisha Tokyo Kagaku Kenkyusho), 13 October, 1998 (13.10.98), Full text (Family: none)	1-4
Y		5-10
X	JP 2000-63823 A (Kabushiki Kaisha Rido), 29 February, 2000 (29.02.00), Full text (Family: none)	1-4
Y		5-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 June, 2005 (21.06.05)Date of mailing of the international search report
12 July, 2005 (12.07.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004898

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-238955 A (Tosoh Corp.), 27 August, 2003 (27.08.03), Full text (Family: none)	1-4 5-10
X Y	JP 2003-533852 A (General Electric Co.), 11 November, 2003 (11.11.03), Full text & WO 2001/89000 A1 & US 6501100 B1 & EP 1295347 A1	1-4 5-10
X Y	Dong WANG et al., Concentration quenching of Eu ²⁺ in SrO · 6Al ₂ O ₃ :Eu ²⁺ phosphor, Journal of Materials Science, Vol.37, 2002, pages 381 to 383	1-4 5-10
P,X	JP 2004-224830 A (Japan Science and Technology Agency), 12 August, 2004 (12.08.04), Full text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C09K11/64, 11/08 // H01J11/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C09K11/64, 11/08 // H01J11/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-292949 A (科学技術振興事業団) 2003.10.15, 全文、特に【0012】～【0022】、実施例1 (ファミリーなし)	1-10
X Y	JP 10-273656 A (株式会社東京化学研究所) 1998.10.13, 全文 (ファミリーなし)	1-4 5-10
X Y	JP 2000-63823 A (株式会社リード) 2000.02.29, 全文 (ファミリーなし)	1-4 5-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.06.2005

国際調査報告の発送日

12.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4V 9051

田村 聖子

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-238955 A (東ソー株式会社) 2003.08.27, 全文 (ファミリーなし)	1-4
Y		5-10
X	JP 2003-533852 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 2003.11.11, 全文 & WO 2001/89000 A1 & US 6501100 B1 & EP 1295347 A1	1-4
Y		5-10
X	Dong WANG et. al., Concentration quenching of Eu ²⁺ in SrO · 6Al ₂ O ₃ :Eu ²⁺ phosphor, Journal of Materials Science, Vol.37, 2002, P.381-383	1-4
Y		5-10
PX	JP 2004-224830 A (独立行政法人 科学技術振興機構) 2004.08.12, 全文 (ファミリーなし)	1-4